

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-247616

(43)Date of publication of application : 11.09.2001

(51)Int.Cl.

C08F 4/654
C08F 10/06

(21)Application number : 2000-056774

(71)Applicant : JAPAN POLYCHEM CORP

(22)Date of filing : 02.03.2000

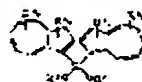
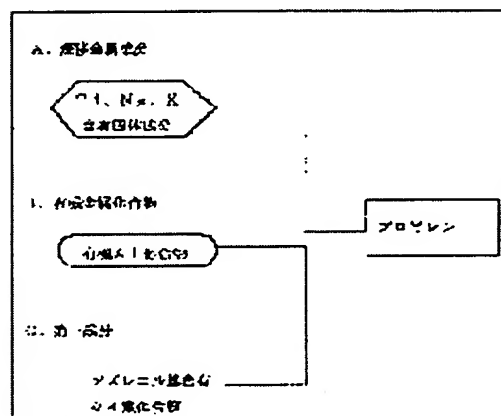
(72)Inventor : ITO MASAOKI

(54) PROPYLENE POLYMERIZATION CATALYST AND PROCESS FOR PRODUCING PROPYLENE POLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polymerization catalyst capable of giving a propylene polymer having a high melt tension and excellent moldability and suited for blow, sheet, and injection molding and to provide a propylene polymer.

SOLUTION: There is provided is a propylene polymerization catalyst comprising components A, B, and C. Component A: a solid propylene polymerization component essentially consisting of titanium, magnesium, and a halogen; component B: an organoaluminum compound component; and component C: a silicon compound represented by general formula I (wherein R1 and R2 are each a hetero-atom-containing or free hydrocarbon group; R3 is a 1-6C linear hydrocarbon group; e is an integer of 0-2; and f is an integer of 0-5).



式(1)

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-247616

(P2001-247616A)

(43) 公開日 平成13年9月11日(2001.9.11)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 8 F. 4/654

10/06

識別記号

F I

C 0 8 F 4/654

10/06

テームコード^{*}(参考)

4 J 0 2 8

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-56774(P2000-56774)

(22) 出願日 平成12年3月2日(2000.3.2)

(71) 出願人 596133485

日本ポリケム株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目10番1号

(72) 発明者 伊藤 正顕

三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケ

ム株式会社プロセス開発センター内

Fターム(参考) 4J028 AA01A AB01A AC02A AC03A

AC05A AC06A AC10A AC15A

AC17A AC20A BA00A BA01B

BB00A BB01B BC15B BC16B

BC17B BC19B BC24B CB91C

EB04 EC01

(54) 【発明の名称】 プロピレン重合用触媒およびプロピレン系重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 溶融張力が高く、成形加工性に優れ、ブロー、シート、射出成形に好適なプロピレン系重合体を得ることができる重合用触媒およびプロピレン系重合体の製造方法の提供。

【解決手段】 下記の成分(A)、成分(B)及び成分

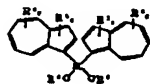
(C) からなることを特徴とするプロピレン重合用触媒成分(A): チタン、マグネシウム、ハロゲンを必須成分として含有するプロピレン重合用固体成分

成分(B): 有機アルミニウム化合物成分

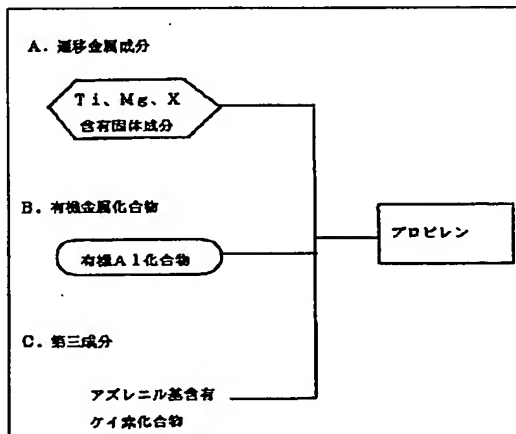
成分(C): 下記的一般式1で表されるケイ素化合物

一般式1

【化5】



(ここで、R¹、R² はヘテロ原子含有または不含の炭化水素基、R³ は炭素数1~6の鎖状炭化水素基、eは0~2、fは0~5の整数を示す。)



【特許請求の範囲】

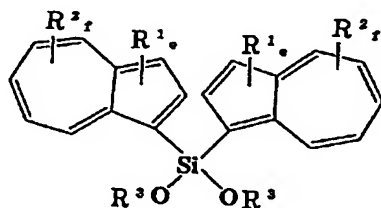
【請求項1】 下記の成分(A)、成分(B)および成分(C)からなることを特徴とするプロピレン重合用触媒

成分(A)：チタン、マグネシウム、ハロゲンを必須成分とし、必要に応じて電子供与体を含有するプロピレン重合用固体成分

成分(B)：有機アルミニウム化合物成分

成分(C)：下記の一般式1で表されるケイ素化合物
一般式1

【化1】



(ここで、R¹、R²はヘテロ原子含有または不含の炭化水素基、R³は炭素数1～6の鎖状炭化水素基、eは0～2、fは0～5の整数を示す。)

【請求項2】 成分(A)において、電子供与体として有機酸エステル化合物、および/または、有機酸ハライド化合物を含有する請求項1に記載のプロピレン重合用触媒。

【請求項3】 請求項1または請求項2記載のプロピレン重合用触媒を用いてプロピレンを重合することを特徴とするプロピレン系重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、熔融張力が高く、成形加工性に優れるプロピレン系重合体を得ることができるプロピレン重合用触媒およびプロピレン系重合体の製造方法を提供するものである。したがって本発明で得られるプロピレン系重合体は、ブロー、シート、射出成形に好適に利用可能である。

【0002】

【従来の技術】シート、ブロー成形等に使用するポリマーは熔融張力が高いことを必要とされ、そのためには分子量分布が広いことが必要とされる。また射出成形においても、成形外観を良くするためには熔融張力が高いことが必要とされている。そこで従来、熔融張力の高いポリマーを製造するときにはTiCl₄系触媒が使用されている。

【0003】しかしながらTiCl₄系触媒は、一般に活性が低く、また立体規則性が劣ることからアタックポリマー派生量が多く、また製品の剛性が十分高くないといった問題がある。

【0004】そこでこれらの問題を解決するため、高活性で、高立体規則性を持つポリプロピレンの製造が可能

であるMgCl₂担持型触媒について、分子量分布を広げ熔融張力の高いポリマーを製造するための研究が行われてきた。しかしながら分子量分布に関しては依然TiCl₄系触媒と比べ狭く、熔融張力も十分高くないためシート、ブロー成形においては成形加工性がよくなく、射出成形においてはフローマークが出る等の理由から成形外観が悪いという問題点がある。したがってブロー、シート、といった高い熔融張力の必要とされる成形方法に対しては、MgCl₂担持型触媒および製造法では好適なポリマーを提供することはできなかった。

【0005】このような状況下、本発明者は、MgCl₂担持型触媒の改良の試みを種種行った結果、今回特定の構造を有するジシクロペンタジエニルケイ素化合物を使用することにより、さらに熔融張力を高くできることが判り本発明に至った。

【0006】ジシクロペンタジエニルケイ素化合物を使用する方法としては、特開平11-181015が挙げられる。しかしながら上記発明で使用されるケイ素化合物は、特定の置換基を有するジシクロペンタジエニルケイ素化合物を使用することを特徴とする本発明とは構造上の差異があり、したがってその効果も差異がある。

【0007】つまり単にジシクロペンタジエニルケイ素化合物を使用した場合には、熔融張力改良の効果は不充分であり、したがって、流れ性、スパイラルフローの改良は依然として不充分であるのに対し、本発明では特定の置換基を有するジシクロペンタジエニルケイ素化合物を使用することにより、熔融張力およびスパイラルフローの改良効果が十分に得られ、成形サイクルの短縮および大型成形品のコスト削減に寄与できる技術を確立した。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は前述の問題点を解決することにより、高活性で、シート、ブロー、射出成形などの成形法に好適なプロピレン系重合体を得ることの可能なプロピレン重合用触媒、および、プロピレン系重合体の製造方法を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、かかる目的を達成するため鋭意検討した結果なされたもので、具体的には、下記の成分(A)、成分(B)及び成分(C)からなることを特徴とするプロピレン重合用触媒を提供するものである。

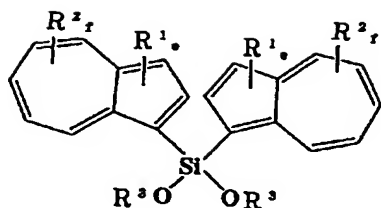
【0010】成分(A)：チタン、マグネシウム、ハロゲンを必須成分とし、必要に応じて電子供与体を含有するプロピレン重合用固体成分

成分(B)：有機アルミニウム化合物成分

成分(C)：下記の一般式1で表されるケイ素化合物
一般式1

【0011】

【化2】



【0012】（ここで、 R^1 、 R^2 はヘテロ原子含有または不含の炭化水素基、 R^3 は炭素数1～6の鎖状炭化水素基、 e は0～2、 f は0～5の整数を示す。）

また本発明は、上記のプロピレン重合用触媒を用いてプロピレンを重合することを特徴とするプロピレン系重合体の製造方法を提供するものである。

[0 0 1 3]

【発明の実施の形態】本発明に用いられる触媒は、特定の成分（Ａ）、成分（Ｂ）および成分（Ｃ）を組み合わせてなるものである。ここで「組み合わせてなる」ということは、成分が挙示のもの（すなわち、成分（Ａ）、成分（Ｂ）および成分（Ｃ））のみであるということの意味するものではなく、本発明の効果を損なわない範囲で他の成分が共存することを排除しない。

【0014】(1) 固体触媒成分

本発明の触媒の成分（Ａ）は、下記成分以外の合目的な他の成分共存を排除しない。

【0015】成分(A)

本発明で用いられる固体成分は、チタン、マグネシウムおよびハロゲンを必須成分として含有してなるプロピレンの立体規則性重合用固体成分である。ここで「必須成分として含有し」ということは、挙示の三成分以外に合目的な他元素を含んでもよいこと、これらの元素はそれぞれが合目的な任意の化合物として存在してもよいこと、ならびにこれら元素は相互に結合したものとして存在してもよいことを示すものである。

【0016】本発明において使用されるマグネシウム源となるマグネシウム化合物としては、マグネシウムジハライド、ジアルコキシマグネシウム、アルコキシマグネシウムハライド、マグネシウムオキシハライド、ジアルキルマグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、マグネシウムのカルボン酸塩等が挙げられる。これらの中でもマグネシウムジハライド、ジアルコキシマグネシウム等の $Mg(OR^p)_2 \cdot X$ 。(ここで、 R^p は炭化水素基、好ましくは炭素数1~10程度のものであり、 X はハロゲンを示し、 p は $0 \leq p \leq 2$ である。)で表されるマグネシウム化合物が好ましい。

【0017】またチタン源となるチタン化合物としては、一般式 $Ti(OR')_{4-q}X_q$ 。(ここで、 R' は炭化水素基、好ましくは炭素数1~10程度のものであり、 X はハロゲンを示し、 q は $0 \leq q \leq 4$ である。)で表される化合物が挙げられる。具体例としては、 $TiCl_4$ 、

[illegible]

【0018】また、 TiX' 、(ここで、 X' はハロゲンである。)に後述する電子供与体を反応させた分子化合物をチタン源として用いることもできる。そのような分子化合物の具体例としては、 $TiCl_4 \cdot CH_3COCH_3$ 、 H_2 、 $TiCl_4 \cdot CH_3CO_2C_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot C_6H_5NO_2$ 、 $TiCl_4 \cdot CH_3COCl$ 、 $TiCl_4 \cdot C_6H_5COCl$ 、 $TiCl_4 \cdot C_6H_5CO_2C_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot ClCOC_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot C_6H_5O$ 等が挙げられる。

【0019】また、 $TiCl_3$ ($TiCl_4$ を水素で還元したもの、アルミニウム金属で還元したもの、あるいは有機金属化合物で還元したもの等を含む)、 $TiBr_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $TiCl_2$ 、ジシクロペンタジエニルチタニウムジクロライド、シクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド等のチタン化合物の使用も可能である。これらのチタン化合物の中でも $TiCl_3$ 、 $Ti(O-n-C_4H_9)_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 等が好ましい。

【0020】ハロゲンは、上述のマグネシウムおよび（または）チタンのハロゲン化合物から供給されるのが普通であるが、他のハロゲン源、例えばAlCl₃等のアルミニウムのハロゲン化物やSiCl₄等のケイ素のハロゲン化物、PCl₃、PCl₅等のリンのハロゲン化物、WCl₆等のタングステンのハロゲン化物、MoCl₅等のモリブデンのハロゲン化物といった公知のハロゲン化剤から供給することもできる。触媒成分中に含まれるハロゲンは、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素またはこれらの混合物であってもよく、特に塩素が好ましい。

【0021】本発明に用いる固体成分は、上記必須成分の他に $Al(OC_2H_5)_3$ 、 $Al(O-i\text{-}so-C_3H_7)_3$ 、 $Al(OC_2H_5)_2Cl$ 等のアルミニウム化合物および $B(OC_2H_5)_3$ 、 $B(OC_2H_5)_2Cl$ 等のホウ素化合物等や他成分を使用することも可能であり、これらがアルミニウムおよびホウ素等の成分として固体成分中に残存することは差し支えない。

【００２２】さらに、この固体成分を製造する場合に、電子供与体を内部ドナーとして使用して製造することもできる。この固体成分の製造に利用できる電子供与体

【0023】より具体的には、(イ)メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素数1~18のアルコール類、(ロ)フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、イソプロピルフェノール、ノニルフェノール、ナフトールなどのアルキル基を有してよい炭素数6~25のフェノール類、(ハ)アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノンなどの炭素数3~15のケトン類、(ニ)アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒドナフトアルデヒドナードの炭素数2~15のアルデヒド類、(ホ)ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、酢酸セロソルブ、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、ステアリン酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサノールカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、安息香酸セロソルブ、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 α -バレロラクトン、クマリン、フタリドナードの有機酸モノエステル、または、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、コハク酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、1, 2-シクロヘキサノールカルボン酸ジエチル、炭酸エチレン、ノルボルナンジエニル-1, 2-ジメチルカルボキシラート、シクロプロパン-1, 2-ジカルボン酸-n-ヘキシル、1, 1-シクロブタンジカルボン酸ジエチルなどの有機酸多価エステルの炭素数2~20の有機酸エステル類、(ヘ)ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、フェニルトリエトキシシランなどのケイ酸エステルのような無機酸エステル類、(ト)アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリド、塩化フタロイル、イソ塩化フタロイルなどの炭素数2~15の酸ハライド類、(チ)メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテルなど

【0026】より具体的には、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiH}_2(\text{CH}_3)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5)$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}=\text{CH}_2)$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{SiH}_2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 等を例示することができる。

周期律表第I族～第III族金属の有機金属化合物を使用

することも可能である。本発明で使用する周期律表第Ⅰ族～第Ⅲ族金属の有機金属化合物は、少なくとも一つの有機基-金属結合を持つ。その場合の有機基としては、炭素数1～20程度、好ましくは1～6程度のヒドロカルビル基が代表的である。原子価の少なくとも一つが有機基で充足されている有機金属化合物中金属の残りの原子価（もしそれがあれば）は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロカルビルオキシ基（ヒドロカルビル基は、炭素数1～20程度、好ましくは1～6程度）、あるいは酸素原子を介した当該金属（具体的には、メチルアルモキシンの場合の-O-Al(CH₃)-）その他で充足される。

【0028】このような有機金属化合物の具体例を挙げれば、(イ)メチルリチウム、n-ブチルリチウム、第三ブチルリチウム等の有機リチウム化合物、(ロ)ブチルエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ヘキシルエチルマグネシウム、ブチルマグネシウムクロライド、第三ブチルマグネシウムブローマイド等の有機マグネシウム化合物、(ハ)ジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛等の有機亜鉛化合物、(ニ)トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリn-ヘキシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムエトキシド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、メチルアルモキシンの有機アルミニウム化合物がある。このうちでは、特に有機アルミニウム化合物が好ましい。

【0029】上記任意成分(イ)および(ロ)は、1種または2種以上を組み合わせ使用することができる。これらの任意成分を使用すると、本発明の効果はより大きくなる。

【0030】成分(A)の製造

成分(A)は、成分(A)を構成する各成分を、または必要により前記任意成分を段階的にあるいは一時的に相互に接触させて、その中間および/または最後に有機溶媒、例えば炭化水素溶媒またはハロゲン化炭化水素溶媒で洗浄することによって製造することができる。

【0031】前記の成分(A)を構成する各成分の接触条件は、本発明の効果が認められるかぎり任意のものでありうるが、一般的には、次の条件が好ましい。接触温度は、-50～200℃程度、好ましくは0～100℃である。接触方法としては、回転ボールミル、振動ミル、ジェットミル、媒体攪拌粉碎機などによる機械的な方法、不活性希釈剤の存在下に攪拌により接触させる方法などがある。このとき使用する不活性希釈剤としては、脂肪族または芳香族の炭化水素およびハロ炭化水素、ポリシロキサン等が挙げられる。

【0032】成分(A)を構成する各成分使用量の量比は本発明の効果が認められるかぎり任意のものでありうるが、一般的には、次の範囲内が好ましい。チタン化合

物の使用量は、使用するマグネシウム化合物の使用量に対してm o l比で0.0001～1000の範囲内がよく、好ましくは0.01～10の範囲内である。ハロゲン源としてそのための化合物を使用する場合は、その使用量はチタン化合物および(または)マグネシウム化合物がハロゲンを含む、含まないにかかわらず、使用するマグネシウムの使用量に対してm o l比で0.01～1000の範囲内がよく、好ましくは0.1～100の範囲内である。

10 【0033】ビニルシラン化合物を使用するときのその使用量は、成分(A)を構成するチタン成分に対するm o l比で0.001～1000の範囲内がよく、好ましくは0.01～100の範囲内である。アルミニウムおよびホウ素化合物を使用するときのその使用量は、前記のマグネシウム化合物の使用量に対してm o l比で0.001～100の範囲内がよく、好ましくは0.01～1の範囲内である。電子供与体を使用するときのその使用量は、前記のマグネシウム化合物の使用量に対してm o l比で0.001～10の範囲内がよく、好ましくは0.01～5の範囲内である。

20 【0034】成分(A)の合成には、必要により電子供与体等の他成分を用いて、例えば以下のような製造方法により製造される。

【0035】(イ)ハロゲン化マグネシウムと必要に応じて電子供与体およびチタン含有化合物を接触させる方法。

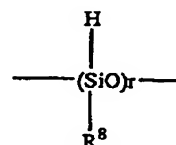
【0036】(ロ)アルミナまたはマグネシアをハロゲン化リン化合物で処理し、それにハロゲン化マグネシウム、必要に応じて電子供与体およびチタンハロゲン含有化合物を接触させる方法。

30 【0037】(ハ)ハロゲン化マグネシウムとチタントラアルコキシドおよび特定のポリマーケイ素化合物を接触させて得られる固体成分に、チタンハロゲン化合物および(または)ケイ素のハロゲン化合物を接触させた反応生成物を不活性有機溶媒で洗浄後、必要に応じて電子供与体を接触させる方法。

【0038】このポリマーケイ素化合物としては、下式で示されるものが適当である。

【0039】

40 【化3】



【0040】(ここで、R⁸は炭素数1～10程度の炭化水素基であり、rはこのポリマーケイ素化合物の粘度が1～100cSt程度となるような重合度を示す。)具体的には、メチルヒドロジェンポリシロキサン、エチルヒドロジェンポリシロキサン、フェニルヒドロ

ジェンポリシロキサン、シクロヘキシルヒドロジェンポリシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロペンタシロキサン等が好ましい。

【0041】(ニ)マグネシウム化合物をチタンテトラアルコキシドおよび(または)電子供与体で溶解させて、ハロゲン化剤またはチタンハロゲン化合物で析出させた固体成分に、チタン化合物を接触させる方法。

【0042】(ホ)グリニャール試薬等の有機マグネシウム化合物をハロゲン化剤、還元剤等と作用させた後、これに必要に応じて電子供与体を接触させ、チタン化合物を接触させる方法。

【0043】(ヘ)アルコキシマグネシウム化合物にハロゲン化剤および(または)チタン化合物を電子供与体の存在下もしくは不存在下に接触させる方法。これらの製造方法の中でも(イ)、(ハ)、(ニ)および(ヘ)が好ましい。成分(A)は、その製造の中間および(または)最後に不活性有機溶媒、例えば脂肪族または芳香族炭化水素溶媒(例えば、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、シクロヘキサン等)、あるいはハロゲン化炭化水素溶媒(例えば、塩化n-ブチル、1, 2-ジクロロエチレン、四塩化炭素クロルベンゼン等)で洗浄することができる。

【0044】本発明で使用する成分(A)は、ビニル基含有化合物、例えばオレフィン類、ジエン化合物、スチレン類等を接触させて重合させることからなる予備重合工程を経たものとして使用することもできる。予備重合を行う際に用いられるオレフィン類の具体例としては、例えば炭素数2~20程度のもの、具体的にはエチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチルブテン-1、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチルペンテン-1、1-オクテン、1-デセン、1-ウンデセン、1-エイコセン等があり、ジエン化合物の具体例としては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 4-ヘキサジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 4-ペンタジエン、2, 4-ペンタジエン、2, 6-オクタジエン、cis-2, trans-4-ヘキサジエン、trans-2, trans-4-ヘキサジエン、1, 3-ヘプタジエン、1, 4-ヘプタジエン、1, 5-ヘプタジエン、1, 6-ヘプタジエン、2, 4-ヘプタジエン、ジシクロペンタジエン、1, 3-シクロヘキサジエン、1, 4-シクロヘキサジエン、シクロペンタジエン、1, 3-シクロヘプタジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、1, 9-デカジエン、1, 13-テトラデカジエン、p-ジビニルベンゼン、m-ジビニルベンゼン、o-ジビニルベンゼン、ジシクロペンタジエン等がある。また、スチレン類の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、アリルベンゼン、クロルスチレン等がある。

【0045】チタン成分と上記のビニル基含有化合物の反応条件は、本発明の効果が認められるかぎり任意のものでありうるが、一般的には次の範囲内が好ましい。ビニル基含有化合物の予備重合量は、チタン固体成分1gあたり0.001~100g、好ましくは0.1~50g、さらに好ましくは0.5~10gの範囲内である。予備重合時の反応温度は-150~150℃、好ましくは0~100℃である。そして、「本重合」、すなわち α -オレフィンを重合するときの重合温度よりも低い重合温度が好ましい。反応は、一般的に攪拌下に行うことが好ましく、そのときn-ヘキサン、n-ヘプタン等の不活性溶媒を存在させることもできる。

【0046】また成分(A)の合成時に同時に予備重合を行うこともできる。

【0047】成分(B) 有機アルミニウム化合物成分本発明で用いられる有機アルミニウム化合物成分(成分(B))の具体例としては、 R^s, \dots, AlX , または $R^{10}, \dots, Al(OR^{11})$, (ここで、 R^s および R^{10} は炭素数1~20の炭化水素基または水素原子であり、 R^{11} は炭化水素基であり、Xはハロゲンであり、s および t はそれぞれ $0 \leq s < 3$, $0 < t < 3$ である。)で表されるものがある。具体的には、(イ)トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウム、トリ-n-デシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、(ロ)ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライドナードのアルキルアルミニウムハライド、(ハ)ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドナードのアルキルアルミニウムハイドライド、(ニ)ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシドナードのアルキルアルミニウムアルコキシド等が挙げられる。

【0048】これら(イ)~(ニ)の有機アルミニウム化合物に他の有機金属化合物、例えば $R^{12}, \dots, Al(OR^{13})$, (ここで、 R^{12} および R^{13} は同一または異なってもよい炭素数1~20の炭化水素基であり、uは $0 < u \leq 3$ である。)で表されるアルキルアルミニウムアルコキシドを併用することもできる。例えば、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムエトキシドの併用、ジエチルアルミニウムモノクロライドとジエチルアルミニウムエトキシドとの併用、エチルアルミニウムジクロライドとエチルアルミニウムジエトキシドとの併用、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムエトキシドとジエチルアルミニウムモノクロライドとの併用等が挙げられる。成分(B)の有機アルミニウム化合物成分と成分(A)の固体触媒成分中のチタン成分との割合は、 $Al/Ti = 1 \sim 1000 \text{ mol/mol}$ が一

11

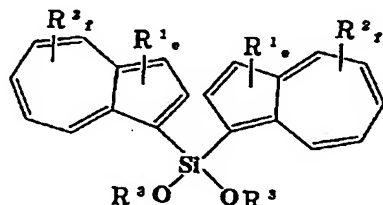
般的であり、好ましくは、 $Al/Ti = 10 \sim 500 mol/mol$ の割合で使用される。

【0049】成分(C)：下記の一般式1で表されるケイ素化合物が使用される。

一般式1

【0050】

【化4】



【0051】(ここで、 R^1 、 R^2 はヘテロ原子含有または不含の炭化水素基、 R^1 は炭素数1～6の鎖状炭化水素基、 e は0～2、 f は0～5の整数を示す。 R^1 は脂肪族炭化水素が好ましい。)

具体的には

ビス(アズレニル)ジメトキシシラン

ビス(2-メチル-アズレニル)ジメトキシシラン

ビス(2-エチル-アズレニル)ジメトキシシラン

ビス(2-nプロピル-アズレニル)ジメトキシシラン

ビス(2-イソプロピル-アズレニル)ジメトキシシラン

ビス(4-フェニル-アズレニル)ジメトキシシラン

ビス(2-メチル-4-フェニル-アズレニル)ジメトキシシラン

ビス(2-エチル-4-フェニル-アズレニル)ジメトキシシラン

ビス(2-nプロピル-4-フェニル-アズレニル)ジメトキシシラン

ビス(2-イソプロピル-4-フェニル-アズレニル)ジメトキシシラン

ビス(4(4クロロフェニル)-アズレニル)ジメトキシシラン

ビス(2-メチル-4(4クロロフェニル)-アズレニル)ジメトキシシラン

ビス(2-エチル-4(4クロロフェニル)-アズレニル)ジメトキシシラン

ビス(2-nプロピル-4(4クロロフェニル)-アズレニル)ジメトキシシラン

ビス(2-isoプロピル-4(4クロロフェニル)-アズレニル)ジメトキシシラン

ビス(4-ナフチル-アズレニル)ジメトキシシラン

ビス(2-メチル-4-ナフチル-アズレニル)ジメトキシシラン

ビス(2-エチル-4-ナフチル-アズレニル)ジメトキシシラン

ビス(2-nプロピル-4-ナフチル-アズレニル)ジ

12

メトキシシラン

ビス(2-isoプロピル-4-ナフチル-アズレニル)ジメトキシシラン

ビス(4(4クロロナフチル)-アズレニル)ジメトキシシラン

ビス(2-メチル-4(4クロロナフチル)-アズレニル)ジメトキシシラン

ビス(2-エチル-4(4クロロナフチル)-アズレニル)ジメトキシシラン

10 ビス(2-nプロピル-4(4クロロナフチル)-アズレニル)ジメトキシシラン

ビス(2-isoプロピル-4(4クロロナフチル)-アズレニル)ジメトキシシラン

ビス(4-ビフェニル-アズレニル)ジメトキシシラン
ビス(2-メチル-4-ビフェニル-アズレニル)ジメトキシシラン

ビス(2-エチル-4-ビフェニル-アズレニル)ジメトキシシラン

20 ビス(2-nプロピル-4-ビフェニル-アズレニル)ジメトキシシラン

ビス(2-isoプロピル-4-ビフェニル-アズレニル)ジメトキシシラン

ビス(アズレニル)ジメトキシシラン

ビス(2-メチル-アズレニル)ジメトキシシラン

ビス(2-エチル-アズレニル)ジメトキシシラン

ビス(2-nプロピル-アズレニル)ジメトキシシラン

ビス(2-isoプロピル-アズレニル)ジメトキシシラン

30 ビス(4-フェニル-アズレニル)ジメトキシシラン

ビス(2-メチル-4-フェニル-アズレニル)ジメトキシシラン

ビス(2-エチル-4-フェニル-アズレニル)ジメトキシシラン

ビス(2-nプロピル-4-フェニル-アズレニル)ジメトキシシラン

ビス(2-isoプロピル-4-フェニル-アズレニル)ジメトキシシラン

ビス(4(4クロロフェニル)-アズレニル)ジメトキシシラン

40 ビス(2-メチル-4(4クロロフェニル)-アズレニル)ジメトキシシラン

ビス(2-エチル-4(4クロロフェニル)-アズレニル)ジメトキシシラン

ビス(2-nプロピル-4(4クロロフェニル)-アズレニル)ジメトキシシラン

ビス(2-isoプロピル-4(4クロロフェニル)-アズレニル)ジメトキシシラン

ビス(4-ナフチル-アズレニル)ジメトキシシラン

ビス(2-メチル-4-ナフチル-アズレニル)ジメトキシシラン

50

ビス(2-エチル-4-ナフチル-アズレニル) ジェトキシシラン
 ビス(2-nプロピル-4-ナフチル-アズレニル) ジェトキシシラン
 ビス(2-isoプロピル-4-ナフチル-アズレニル) ジェトキシシラン
 ビス(4(4クロロナフチル)-アズレニル) ジェトキシシラン
 ビス(2-メチル-4(4クロロナフチル)-アズレニル) ジェトキシシラン
 ビス(2-エチル-4(4クロロナフチル)-アズレニル) ジェトキシシラン
 ビス(2-nプロピル-4(4クロロナフチル)-アズレニル) ジェトキシシラン
 ビス(2-isoプロピル-4(4クロロナフチル)-アズレニル) ジェトキシシラン
 ビス(4-ビフェニル-アズレニル) ジェトキシシラン
 ビス(2-メチル-4-ビフェニル-アズレニル) ジェトキシシラン
 ビス(2-エチル-4-ビフェニル-アズレニル) ジェトキシシラン
 ビス(2-nプロピル-4-ビフェニル-アズレニル) ジェトキシシラン
 ビス(2-isoプロピル-4-ビフェニル-アズレニル) ジェトキシシラン
 といった化合物が挙げられる。

【0052】成分(C)のケイ素化合物成分と成分(B)の有機アルミニウム化合物成分との割合は $Si/AI=0.01\sim 1.0$ モル/モルが一般的であり、好ましくは $Si/AI=0.05\sim 1.0$ である。

【0053】〈プロピレンの重合〉本発明の結晶性ポリプロピレンを製造するための重合方法としては、本発明の目標とするポリプロピレンが得られる限り任意のものでありうるが、下記に例示する方法が挙げられる。炭化水素溶媒を用いるスラリー重合、実質的に溶媒を用いない液相無溶媒重合(バルク重合)、溶液重合または気相重合等が挙げられる。スラリー重合の場合の重合溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等の飽和脂肪族または芳香族炭化水素溶媒が単独または混合物として用いられる。採用される重合方法は、連続式重合、回分式重合、多段式重合または予備重合を行なう方式等が挙げられる。重合温度は、通常 $20\sim 200^{\circ}C$ 程度、好ましくは $50\sim 150^{\circ}C$ であり、重合圧力は、大気圧 $\sim 300\text{ kg/cm}^2$ 程度、好ましくは大気圧 $\sim 100\text{ kg/cm}^2$ であり、そのとき分子重調節剤として補助的に水素を用いることができる。

【0054】本発明の触媒系での重合は、プロピレンの単独重合の他に、プロピレンと共重合可能なモノマー(例えば、エチレン、 α -オレフィン、ジエン類、スチ

レン類等)との共重合も行うことができる。これらの共重合性モノマーはランダム共重合においては $15\text{ wt}\%$ まで、ブロック共重合においては $50\text{ wt}\%$ まで使用することができる。

【0055】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。本発明における各物性値の測定方法および装置を以下に示す。

【0056】[MFR]

10 装置:タカラ社製 メルトインデクサー

測定方法:JIS-K6758に準拠した。

【0057】[MT]

キャピログラフ $190^{\circ}C$

オリフィス $2.095\text{ mm}\phi\times 8.1\text{ mm}$

押出速度 10 mm/min .

引張速度 4 mm/min .

【スパイラルフロー長さ】S J型(インラインスクリー型)射出成型機を用い、下記の条件でスパイラルフロー測定を実施した。

20 【0058】成型温度: $240^{\circ}C$

射出圧力: 800 kg/cm^2

射出時間:6秒

金型温度: $40^{\circ}C$

射出率: 50 g/秒

【0059】実施例-1

【成分(A)の製造】十分に窒素置換したフラスコに、脱水および脱酸素したn-ヘプタン 200 ミリリットル を導入し、次いで MgCl_2 を 0.4 mol 、 $\text{Ti}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)_4$ を 0.8 mol 導入し、 $95^{\circ}C$ で2時間反応させた。反応終了後、 $40^{\circ}C$ に温度を下げ、次いでメチルヒドロポリシロキサン(20 cSt のもの)を 48 ミリリットル 導入し、3時間反応させた。生成した固体成分をn-ヘプタンで洗浄した。

【0060】次いで、十分に窒素置換したフラスコに、上記と同様に精製したn-ヘプタンを 50 ミリリットル 導入し、上記で合成した固体成分を Mg 原子換算で 0.24 mol 導入した。次いでn-ヘプタン 25 ml に SiCl_4 0.4 mol を混合して $30^{\circ}C$ 、30分間でフラスコへ導入し、 $70^{\circ}C$ で3時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで洗浄した。次いで、 SiCl_4 0.4 mol を導入して $80^{\circ}C$ で6時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで十分に洗浄して成分(A)を得た。

【0061】[プロピレンの重合]攪拌および温度制御装置を有する内容積 1.5 リットル のステンレス鋼製オートクレーブに、十分に脱水および脱酸素したn-ヘプタンを 500 ミリリットル 、および上記で製造した成分(A)を 15 mg 、トリエチルアルミニウム 125 mg 、ビス(2メチル-アズレニル)ジメトキシシラン 50 mg 、次いで水素を 300 ミリリットル 導入し、昇温

昇圧し、重合圧力=5 kg/cm²G、重合温度=75℃、重合時間=2時間の条件でプロピレンを重合させた。得られたポリマーに下記添加剤を配合し押出機によりペレット化した。

【0062】添加剤

2, 6-ジ第三ブチルフェノール	0.10 wt%
RA1010 (チバガイギー社製)	0.05 wt%
カルシウムステアレート	0.10 wt%
PTBBA-A1 (シェル化学製)	0.10 wt%

得られたペレットを用い、スパイラルフロー測定を実施した。重合時の活性、アタック派生率、重合体のMFR、MT、スパイラルフロー値に関しては以下の実施例、比較例とも下表に記す。

【0063】比較例-1

【プロピレンの重合】において成分(C)として、ジシクロヘキシルジメトキシシラン0.5mlを使用しさらに水素300ミリリットルを順次導入する以外は実施例1と同様の実験を行った。

【0064】実施例-2

【成分(A)の製造】十分に窒素置換したフラスコに、脱水および脱酸素したトルエン100ミリリットルを導入し、次いで、Mg(OEt)₂を20グラムを導入し懸濁状態とした。次いで、TiCl₄60ミリリットルを導入し、室温から90℃に昇温し、次いで酢酸セルソルブ3.3ミリリットルを導入し、100℃に昇温して3時間反応させた。反応終了後、トルエンで十分に洗浄した。次いでTiCl₄100ミリリットルおよびトル*

*エン100ミリリットルを導入し、110℃で3時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで十分に洗浄し、塩化マグネシウムを主体とする成分(A)を得た。

【0065】【プロピレンの重合】攪拌および温度制御装置を有する内容積1.5リットルのステンレス鋼製オートクレーブに、十分に脱水および脱酸素したn-ヘプタンを500ミリリットル、および上記で製造した成分(A)を15mg、トリエチルアルミニウム125mg、ビス(2メチルーアズレニル)ジメトキシシラン50mg、次いで水素を300ミリリットル導入し、昇温昇圧し、重合圧力=5 kg/cm²G、重合温度=75℃、重合時間=2時間の条件でプロピレンを重合させた。

【0066】比較例-2

【プロピレンの重合】において成分(C)として、ジシクロヘキシルジメトキシシラン0.5ミリリットルを使用しさらに水素300ミリリットルを順次導入する以外は実施例2と同様の実験を行った。

【0067】

【発明の効果】本発明により、高活性、高立体規則性、かつ熔融張力が高いポリプロピレンを製造できる。またこれを用いることにより、成形加工性に優れることから、ブロー、シート、射出成形等に好適に使用しうる効果がある。

【0068】

【表1】

	成分(C)	活性	アタック 派生率	ポリマー 嵩密度	MFR	MT	スパイラル フロー
		gPP/gCat	wt%	g/cc	g/10min	g	mm
実施例 1	ビス(2メチルーアズレニル)ジメトキシシラン	12220	1.1	0.39	10.7	2.3	765
比較例 1	ジシクロヘキシルジメトキシシラン	12300	1.09	0.39	10.2	1.1	730
実施例 2	ビス(2メチルーアズレニル)ジメトキシシラン	12400	1.14	0.41	10.2	2.4	765
比較例 2	ジシクロヘキシルジメトキシシラン	11870	1.15	0.39	10.2	1.2	730

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の理解を助けるためのフローチャート図

【図1】

